

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-169138

(P2000-169138A)

(43)公開日 平成12年6月20日(2000.6.20)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テームト\* (参考)

C 0 1 C 1/02

C 0 1 C 1/02

E

B 0 1 J 38/08

B 0 1 J 38/08

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全 5 頁)

(21)出願番号

特願平10-340248

(22)出願日

平成10年11月30日(1998.11.30)

(71)出願人 000229601

日本バイオニクス株式会社

東京都港区西新橋1丁目1番3号

(72)発明者 宮野 安定

神奈川県平塚市田村5181番地 日本バイオ  
ニクス株式会社平塚工場内

(72)発明者 大塚 健二

神奈川県平塚市田村5181番地 日本バイオ  
ニクス株式会社平塚研究所内

(72)発明者 脇 弘

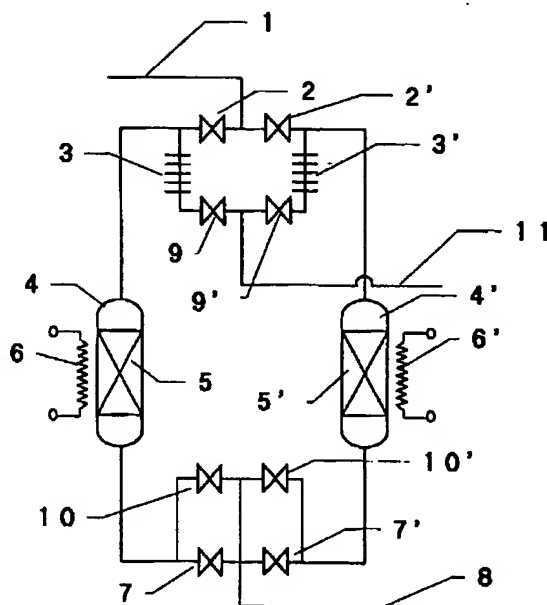
神奈川県平塚市田村5181番地 日本バイオ  
ニクス株式会社平塚研究所内

(54)【発明の名称】 アンモニアの精製方法

(57)【要約】

【課題】 アンモニアをニッケル触媒に接触させて酸素、一酸化炭素、二酸化炭素を除去するアンモニア精製方法において、ニッケル触媒の還元再生に水素の供給及び窒素の供給を必要としない精製方法を開発する。

【解決手段】 アンモニアを加熱下でニッケル触媒と接触させることにより、ニッケル触媒を還元再生する。



(2) 000-169138 (P2000-16JL8)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アンモニアをニッケル触媒と接触させ、該アンモニア中の酸素、一酸化炭素、二酸化炭素を除去するアンモニア精製方法において、アンモニアを加熱下でニッケル触媒と接触させることにより該ニッケル触媒を還元再生することを特徴とするアンモニアの精製方法。

【請求項2】 アンモニアをニッケル触媒に接触させ、該ニッケル触媒を還元再生する際の温度が150～300℃である請求項1に記載のアンモニアの精製方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はアンモニアの精製方法に関し、更に詳細にはアンモニア精製方法におけるニッケル触媒の還元再生をアンモニアによって行うアンモニアの精製方法に関する。アンモニアは、半導体製造プロセスにおいて窒化珪素膜生成のためにシランとともに使用され、また、トリエチルガリウムなどとともに窒化ガリウムなどの化合物半導体製造など各種窒化膜にも使用されている。近年、成膜技術の進歩とともにアンモニアが極めて高純度であることが強く要求されており、更にアンモニアが多量に使用されることから、高純度アンモニアを連続して供給可能なアンモニアの精製方法が要求されている。

## 【0002】

【従来の技術】アンモニアは液体状態でボンベあるいはタンクなどに貯蔵されるが、半導体製造に使用される際には、通常はガス状態で供給される。これらのアンモニア中には不純物として、酸素、一酸化炭素、二酸化炭素及び水などが含まれている。そして半導体製造に用いる際には、アンモニアを極めて高純度に精製する必要がある。

【0003】アンモニア中の酸素、一酸化炭素、二酸化炭素の除去に関しては、アンモニアをニッケル触媒に接触させることによって除去する方法が提案されている（特開平5-124813号公報、特開平6-107412号公報）。この方法によれば、アンモニアをニッケル触媒に接触させて、アンモニア中の酸素、一酸化炭素、二酸化炭素を効率よく除去することができ、酸素、一酸化炭素、二酸化炭素を10ppb以下の濃度まで除去することが可能である。また、これらの不純物を捕捉し精製能力の低下したニッケル触媒は水素還元によって再生することができることから、優れた精製方法である。

【0004】また、アンモニア中の水分及び二酸化炭素を除去する方法としては、アンモニアを4Å、5Å程度の細孔径を有する合成ゼオライトなどに接触させて吸着除去することができる。水分あるいは二酸化炭素を吸着した合成ゼオライトは加熱下で乾燥ガスを流通させることによって再生することができる。このような技術を基

に、アンモニアをニッケル触媒に接触させ、次いで合成ゼオライトに接触させることによってアンモニアを高純度に精製する装置が用いられている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、ニッケル触媒を用いるアンモニアの精製方法には次のような問題点があった。すなわち、アンモニア中の酸素、一酸化炭素、二酸化炭素を捕捉したニッケル触媒を還元再生するには、アンモニア精製装置に付帯して水素の供給配管が必要である。また、還元再生したニッケル触媒には多量の水素が吸着していることから、水素による還元再生終了後はニッケル触媒から水素を除去するために、加熱した状態で窒素などの不活性ガスを長時間にわたり流通させる必要がある。更に、アンモニアの精製に先立って、ニッケル触媒にアンモニアを通気し、ニッケル触媒層中の窒素ガスを追い出すことが必要である。

【0006】このようにニッケル触媒を水素により還元再生した後、窒素などの不活性ガスで水素の追い出しが行われる。しかし、水素及び窒素は、元々酸素、一酸化炭素、二酸化炭素などの不純物が含まれているため、そのまま使用するとこれら不純物によりニッケル触媒が汚染される。このため、水素及び窒素を使用するには、それぞれの精製装置が必要となり必然的にコスト高となる不都合がある。更に、アンモニアの精製に先立ち、ニッケル触媒を還元再生する際に使用した窒素ガスの追い出しに多量の精製アンモニアを置換用として使用する必要があり、操作が繁雑となるほか、コストがかかるという不都合があった。更にまた、水素及び窒素を使用することから、これらのガス中に含まれる不純物が混入することにより、精製アンモニアの純度が低下するという不都合があった。このほか、脱湿剤として合成ゼオライトなどを組み合わせたアンモニア精製装置の場合には、窒素をアンモニアに置換する際に、合成ゼオライトのアンモニア吸着に基づく大きな吸着熱を生じる結果、冷却に長時間を要する不都合があった。これらのことから、装置構成が簡単であり、還元再生操作の容易なアンモニア精製方法の開発が望まれていた。すなわち、本発明の課題は、水素や窒素などを使用する必要がなく、簡便な操作で精製することができ、しかもコスト的に優れたアンモニア精製方法を開発することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、これら従来技術の問題点を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、アンモニアを用いることによって、極めて効率よくニッケル触媒を還元再生し得ること、及びこの方法によって従来ニッケル触媒の還元再生のために必要であった、高純度水素供給ライン、高純度窒素供給ラインが不要になることを見出し、本発明に到達した。すなわち本発明は、アンモニアをニッケル触媒と接触させ、該アンモニア中の酸素、一酸化炭素、二酸化炭素を除去するアンモニア

(3) 000-169138 (P2000-16JL8)

精製方法において、アンモニアを加熱下でニッケル触媒と接触させることにより該ニッケル触媒を還元再生することを特徴とするアンモニアの精製方法である。本発明において、アンモニアとは特に断らない限りガス状のアンモニアを意味するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明は、アンモニアの精製方法に適用される。本発明において、ニッケル触媒とは有効成分としてニッケルを含み、アンモニア中の酸素、一酸化炭素、二酸化炭素を捕捉除去するものであり、酸素、一酸化炭素、二酸化炭素の除去能力が大であるとともに極低濃度まで除去するものである。ニッケル触媒は金属ニッケル又はニッケルの酸化物など還元されやすいニッケル化合物を含むものである。またニッケル以外の金属成分としてクロム、コバルト、鉄、銅などの金属を少量含むものでもよい。これらのニッケルは単独で用いてもよく、触媒担体などに担持させた形態で用いてもよいが、ニッケルの表面とガスの接触効率を上げる目的などから通常は触媒担体などに担持させた形態で用いられる。

【0009】ニッケル触媒は、珪藻土、アルミナ、シリカアルミナなどの担体に硝酸ニッケル、酢酸ニッケルなどのニッケル塩の水溶液と炭酸ソーダなどのアルカリ性物質を用いて含浸、乾燥、焼成することなどにより調製することができる。また、ニッケルの無機塩、有機塩などを焼成した後、押し出し成形、打錠成形などによって調製することもできる。このほか、ニッケル触媒として市販品があることから、それらを用いることもできる。

【0010】市販のニッケル触媒としては、例えば、水素化触媒であるN-112 (Ni-珪藻土)、ガス変成触媒であるN-174 (NiO)、ガス化触媒であるN-185 (NiO) [以上日揮化学(株)製]、水蒸気変成触媒であるC11-2-03 (NiO-セメント)、水素化触媒であるC46-7 (Ni-珪藻土) [以上東洋CCI(株)製] などがある。要は、還元ニッケル、酸化ニッケルなどが微細に分散されて、その表面積が大きくガスとの接触効率の高い形態であればよく、触媒の形態に特に限定されるものではない。

【0011】本発明において、ニッケル触媒の比表面積として通常は、BET法で $10 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲のもの、好ましくは $30 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ 範囲のものである。また、ニッケル含有量は金属ニッケル換算で通常は $5 \sim 95$ 重量%、好ましくは $20 \sim 90$ 重量%である。

【0012】本発明において、アンモニアのニッケル触媒による精製は、上記ニッケル触媒を筒状の精製筒等に充填し還元した後、アンモニアを精製筒に通気することによって行われ、アンモニア中の酸素、一酸化炭素、二酸化炭素が捕捉除去される。本発明が適用されるアンモニア中の酸素、一酸化炭素、二酸化炭素の濃度は通常そ

れぞれ $10 \text{ ppm}$ 以下である。

【0013】本発明において、ニッケル触媒の充填長は実用上通常は $50 \sim 1500 \text{ mm}$ とされる。 $50 \text{ mm}$ よりも短いと酸素、一酸化炭素、二酸化炭素の除去率が低下する虞があり、 $1500 \text{ mm}$ よりも長くなると圧力損失が大きくなり過ぎる虞がある。精製時のアンモニアの空筒線速度(LV)はアンモニア中の酸素、一酸化炭素、二酸化炭素の濃度によっても異なり一概に特定はできないが、通常は $100 \text{ cm/sec}$ 以下、好ましくは $30 \text{ cm/sec}$ 以下である。

【0014】本発明において、アンモニア精製時のアンモニアとニッケル触媒の接触温度は $100^\circ\text{C}$ 以下、好ましくは $80^\circ\text{C}$ 以下であり、通常は常温でよく、特に加熱や冷却を必要としない。ニッケル触媒とアンモニアの接触圧力に特に限定はなく、常圧、加圧、減圧いずれも実施可能である。また、アンモニア中に微量の水分が存在しても酸素、一酸化炭素、二酸化炭素の除去には特に悪影響を及ぼすことはない。本発明においてニッケル触媒による酸素、一酸化炭素、二酸化炭素の除去工程に必要なに応じて合成ゼオライトなどの脱湿剤による水分除去工程を組み合わせて行うことができる。これによって、アンモニアを極めて高純度に精製することができる。

【0015】本発明においてニッケル触媒の還元再生は、ニッケル触媒が充填された精製筒を加熱のもとにアンモニアを通気することによって行われる。アンモニアを使用することにより、装置構成が簡単で、還元再生操作が容易になる。該アンモニアは精製したアンモニア又は精製する前の粗アンモニアを使用することができるが、精製したアンモニアが特に好ましい。ニッケル触媒の還元再生時における温度は通常 $150 \sim 300^\circ\text{C}$ である。 $150^\circ\text{C}$ より低いとニッケル触媒の還元再生が不十分となる虞がある。また、 $300^\circ\text{C}$ よりも高い場合は、ニッケルのシントリングを生じる虞がある。

【0016】なお、ニッケル触媒還元再生の際におけるアンモニアとニッケル触媒との接触時間に特に限定はないが通常は $0.5$ 秒以上であり、好ましくは $2$ 秒以上で空筒線速度(LV)は $1 \sim 5 \text{ cm/sec}$ の範囲である。接触時間が $0.5$ 秒よりも短いとアンモニアが無駄に消費される虞がある。

【0017】本発明のアンモニア精製方法の例を図1により具体的に説明するが本発明はこれらにより限定されるものではない。図1はアンモニア精製筒を並列に2基設けた構成の例で示した。アンモニア精製筒4、4'にはニッケル触媒5、5'が充填されている。粗アンモニアはアンモニア供給ライン1からバルブ2を経て常温付近の温度に保持されたアンモニア精製筒4に導入され、アンモニア中の酸素、一酸化炭素、二酸化炭素がニッケル触媒5に捕捉除去される。

【0018】次いでアンモニア精製筒出口、バルブ7を経て精製アンモニアライン8から高純度アンモニアが得

(4) 000-169138 (P2000-16JL8)

られる。この間、精製アンモニアの一部が、バルブ10'を経て加熱されたアンモニア精製筒4'に精製筒下部から導入される。ニッケル触媒5'を還元再生した後のアンモニアはアンモニア精製筒上部、冷却器3'、バルブ9'、パージライン11を経て大気中あるいは排ガス処理設備に導かれる。ニッケル触媒5'の還元再生が終了した時点で、アンモニア精製筒4'の加熱を停止し、常温付近の温度となるまで少量の精製アンモニアを流通させる。しかる後、バルブ9'、10'を閉にし、ニッケル触媒の還元再生操作終了とし、精製筒の切換えに備える。

【0019】このアンモニア精製及びニッケル触媒還元再生の操作を交互に行うことにより、連続して高純度アンモニアを供給することができる。

【0020】また、アンモニア精製筒の下部に直列に合成ゼオライトなどの脱湿剤を充填した精製筒を設けること、あるいはアンモニア精製筒内のニッケル触媒の下部又は上部、好ましくは下部に脱湿剤層を設けることもできる。これによりアンモニア中の水分を除去し、アンモニアを高純度に精製することができる。アンモニアの脱湿剤として、例えば4Å、5Å程度の細孔径を有する合成ゼオライト（ユニオン昭和（株）製、又はリンデ製、モレキュラーシーブ4A、5A）などが用いられる。これらの合成ゼオライトは、アンモニア中の水分を吸着した後、250～350℃の加熱下に精製アンモニアを通気することによって再生することができる。

【0021】なお本発明において、アンモニアの精製をニッケル触媒と合成ゼオライトなどの脱湿剤と組み合わせた方法とした場合には、アンモニアでニッケル触媒の還元再生と同時に脱湿剤の再生を行うことができる。この方法においては、脱湿剤は再生操作中、常にアンモニア含有ガスと接触してアンモニアを吸着した状態になっている。したがって脱湿剤の冷却過程でのアンモニア吸着量が少なく、それに伴って吸着熱が減少する結果、従来の再生方法に比較して脱湿剤の再生操作が容易になる。

【0022】本発明は以上のごとく、アンモニア精製、及びニッケル触媒の還元再生にアンモニア以外のガスを全く使用しない精製方法の例で示した。しかし、排気ガスの安全性保持などを考慮して、高純度窒素の供給ライ

ンを設けることもできる。本発明は、このように窒素供給ラインを組み合わせることを排除するものではない。

【0023】

【実施例】本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。

実施例1

図1に示すものと同様のアンモニア精製装置を製作した。アンモニア精製筒4、4'はSUS316L製、内径83.1mm、長さ1260mmであり、外部電気ヒーター6、6'により温度制御し得るように構成されている。またアンモニア精製筒内部には日揮化学（株）製ニッケル触媒（N-112）を3.28L（充填長605mm）充填した。

【0024】（ニッケル触媒の活性化）常温付近の温度に保持されたアンモニア精製筒4を流通させたアンモニアガスの一部を、バルブ10'を経て250℃に加熱されたアンモニア精製筒4'に流量0.6Nm<sup>3</sup>/hで4時間通気し、ニッケル触媒の還元を行った。その後、アンモニア精製筒4'の加熱を停止し、バルブ10'を開、バルブ9'を閉の状態、アンモニア精製筒4'の温度が50℃以下となるまで放置した。このようにして、アンモニア精製筒4'のニッケル触媒5'を還元した。次いで、アンモニア精製筒4のニッケル触媒の還元をアンモニア精製筒4'のニッケル触媒の還元と同様に行った。

【0025】（アンモニアの精製）上記アンモニア精製筒4に、アンモニア供給ラインから酸素25ppm、一酸化炭素1ppm、二酸化炭素0.5ppmを含む粗アンモニアを0.4MPaの加圧下、5Nm<sup>3</sup>/hの流量で96時間流通させた。

【0026】（精製筒出口アンモニアの不純物分析）精製開始40時間、及び80時間後における精製筒出口アンモニア中の不純物を分析した。酸素はDELTA F社製酸素分析計（検出下限 0.1ppm）で、一酸化炭素、二酸化炭素は島津製作所（株）製、ガスクロマトグラフGC-12A（メタン変換器、FID検出器付、検出下限 0.01ppm）でそれぞれ分析した。結果を表1に示した。

【0027】

【表1】

表1			
精製開始後の分析 時間 (h)	酸素 (ppm)	一酸化炭素 (ppm)	二酸化炭素 (ppm)
40	n. d	n. d	n. d
80	n. d	n. d	n. d

n. d=検出せず

【0028】（ニッケル触媒の再生）粗アンモニアの供給をアンモニア精製筒4'側に変え、精製アンモニアをバルブ10を経て250℃に加熱されたアンモニア精製筒4に0.6Nm<sup>3</sup>/hの流量で4時間通気し、ニッケル触媒5を還元再生した。その後、アンモニア精製筒4の加熱を停止し、50℃以下となるまで少量の精製アンモニアを流通させた。このようにして、アンモニア精製筒4のニッケル触媒5を再生した。

(5) 000-169138 (P2000-16JL8)

【0029】(ニッケル触媒の再生繰り返しによる劣化試験) 上記のアンモニアの精製とニッケル触媒の再生をアンモニア精製筒4とアンモニア精製筒4'とで200時間ごとに交互に行い、その間の酸素、一酸化炭素、二酸化炭素の破過時間を測定した。なお、破過濃度は検出

下限値とした。結果を表2に示した。この結果から、アンモニアによりニッケル触媒の再生が繰り返し良好に行われていることが認められた。

【0030】

【表2】

表 2

繰り返し回数	破過するまでの時間 (h)		
	酸素	一酸化炭素	二酸化炭素
初回	190	163	121
2	192	162	120
3	191	161	118
4	192	160	119
5	191	160	118

【0031】

【発明の効果】本発明により、アンモニア精製におけるニッケル触媒の還元再生に水素供給ライン及び窒素供給ラインが不要となった。このために精製操作が単純化された。さらに、水素及び窒素を使用しないことから、水素及び窒素中の不純物の混入による純度低下を完全に防止することができ、常に高純度の精製アンモニアが得られるようになった。また、精製装置が単純化されたことから、精製装置を安価に製作することができるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図1】精製装置のフローシートの例である。

【符号の説明】

- 1 アンモニア供給ライン  
 2、2'、7、7' 9、9'、10、10' バルブ  
 3、3' 冷却器  
 4、4' アンモニア精製筒  
 5、5' ニッケル触媒  
 6、6' ヒーター  
 8 精製アンモニアライン  
 11 パージライン

【図1】

